

CITATION NO.: 79

SERIAL NO.: 10/737,144

FILING DATE: 12/15/2003

IDS FILING DATE: 03/23/2009

INVENTOR: Yum, et al.

DOCKET NO.: DURE-050



BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift
DE 197 14 765 A 1

(21) Aktenzeichen: 197 14 765.8
(22) Anmeldetag: 10. 4. 97
(43) Offenlegungstag: 15. 10. 98

(5) Int. Cl.⁶
C 07 C 69/66
C 07 C 69/67
C 07 C 69/68
C 07 C 69/84
C 07 C 67/08
C 08 G 63/06
A 61 K 7/48
// C07C 59/01,51/09,
27/02,65/05,59/42,
51/42

DE 197 14 765 A 1

(71) Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:
Nies, Bertold, Dr., 64407 Fränkisch-Crumbach, DE;
Ritter, Wolfgang, Dr., 42781 Haan, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Verwendung von niedermolekularen, oligomeren Estern von α -Hydroxysäuren und/oder aromatischen o-Hydroxysäuren in kosmetischen Formulierungen
- (57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von niedermolekularen, oligomeren Estern von α -Hydroxysäuren und/oder aromatischen o-Hydroxysäuren in kosmetischen Formulierungen, wobei die entsprechende α -Hydroxysäure und/oder aromatische o-Hydroxysäure während der Anwendung durch Hydrolyse kontrolliert freigesetzt wird.

DE 197 14 765 A 1

Die Erfindung betrifft die Verwendung von niedermolekularen, oligomeren Estern von α -Hydroxysäuren und/oder aromatischen o-Hydroxysäuren in kosmetischen Formulierungen.

- 5 In den letzten Jahren wurden die α -Hydroxysäuren, kurz "AHA" genannt, in der modernen Kosmetologie verstärkt in ihrer Wirkung untersucht und als Anti-Aging-Substanz eingesetzt. Im deutschen Sprachgebrauch werden diese Säuren oft auch als Fruchtsäuren bezeichnet, ein Name, der auf ihr natürliches Vorkommen hindeutet. Zu den wichtigsten Fruchtsäuren werden beispielsweise Glykolsäure (aus Zuckerrohr), Milchsäure (aus Sauermilch), Zitronensäure (aus Zitrusfrüchten), Weinsäure (aus Wein), Äpfelsäure (aus Äpfeln) oder auch die Brenztraubensäure (aus Papayafrüchten) ge-

- 10 zählt. Aber auch die aromatischen o-Hydroxysäuren, wie z. B. die Salicylsäure, weisen die gleichen Effekte auf. Die klinische und therapeutische Wirkung dieser AHA wurde erstmalig während der 80er Jahre untersucht und seit dieser Zeit wurden sie von Dermatologen in Konzentrationen von mehr als 12% zur Behandlung extrem trockener Haut und chronischer Ekzeme eingesetzt. Dabei wurde nun festgestellt, daß diese Säuren weitere Effekte auf die Haut haben: Die Haut wurde während dieser Behandlung glatter, weicher, Unreinheiten verschwanden und die Haut machte einen ge-

- 15 sünderen Eindruck. Die AHA wirken wohl in sofern, daß sie die leimartige Substanz, die die äußeren Epidermisschichten zusammenhält, aufweichen. Dadurch beschleunigt sich die normale Abschilferung der abgestorbenen Hautzellen, und feine Oberflächenfältchen werden dadurch geglättet.

- Auch die Salicylsäure, die ebenfalls schon lange zur Behandlung von Akne, Psoriasis, Warzen oder Schuppen eingesetzt wird, hat als keratolytisch und keratoplastisch wirkende Substanz in der Kosmetik eine große Bedeutung, da ihre Anwendung ein mildes Peeling der Haut bewirkt.

- 20 So überschweben nun eine Vielzahl kosmetischer Produkte den Markt, die solche AHA oder auch aromatische o-Hydroxysäuren enthalten und die als Antifaltencreme oder Anti-Aging Produkt oder als Produkt zur Regenerierung der Haut positioniert sind.

- 25 Eine weitere Theorie zur Wirkungsweise der α -Hydroxysäuren und aromatischen o-Hydroxysäuren neben dem schon beschriebenen Hautpeeling besteht jedoch in der Auffassung, daß die AHA nur eine Irritation der Haut bewirken, was zu einer leichten Anschwellung der Haut führt, und somit zur Glättung führt. Sollte wirklich dieser Effekt hinter den Anti-Aging Resultaten stecken, so müssen der Einsatz dieser freien Säuren und deren Vorteile schwer in Frage gestellt werden, vor allem im Hinblick auf den Langzeiteffekt.

- 30 Die Einarbeitung der freien Säure in die kosmetischen Träger hat weitere Nachteile. Einerseits kann der relativ niedrige pH-Wert zu erheblichen Unverträglichkeitsreaktionen führen, zweitens werden die gut wasserlöslichen Säuren schon kurz nach der Auftragung wieder ausgewaschen.

- Wünschenswert wären also Produkte, die Derivate dieser AHA enthalten, die zunächst keine starke pH-Wert-Absenkung bewirken und aus welchen die AHA langsam über einen längeren Zeitraum freigesetzt würden.

- 35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, die in der Kosmetik gebräuchlichen AHA in eine Form zu bringen, die wasserunlöslich ist, primär zu keiner massiven Absenkung des pH-Wertes führt und aus der die wirksamen AHA über längere Zeit freigesetzt werden.

- Es wurde nun gefunden, daß α -Hydroxysäuren und/oder aromatische o-Hydroxysäuren zu wasserunlöslichen, oligomeren Produkten verestert werden können, die in Gegenwart von Wasser dann hydrolysieren und die monomeren AHA freisetzen können.

- 40 Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von niedermolekularen, oligomeren Estern von α -Hydroxysäuren und/oder aromatischen o-Hydroxysäuren in kosmetischen Formulierungen, wobei die entsprechende α -Hydroxysäure und/oder aromatische o-Hydroxysäure während der Anwendung durch Hydrolyse kontrolliert freigesetzt wird.

- Grundsätzlich sind solche Polymere bzw. Oligomere bekannt. Beispielsweise ist bekannt, daß hochpolymere Ester 45 ausgewählter niederer Hydroxysäuren, und zwar insbesondere der Milchsäure, hohe Körperverträglichkeit besitzen und in der Operationstechnik beispielsweise als körperversägliches und körpersorbierbares Padenmaterial eingesetzt werden, das im Laufe von Wochen bzw. Monaten abgebaut und aus dem Körper ausgeschwemmt wird.

- Oligomere Ester insbesondere der Milchsäure und/oder der Glykolsäure, die einen mittleren Oligomerisierungsgrad von bis zu 100 aufweisen, sind aus der DE 36 20 685 bekannt. Dort wird die Verwendung dieser Ester als resorbierbarer 50 Träger und/oder Filmbildner in Mitteln zu Abdeckung menschlicher oder tierischer Haut beschrieben.

- Jedoch ist nirgendwo die Verwendung solcher Oligomeren in kosmetischen Zubereitungen zum Zwecke der Freisetzung der freien Hydroxysäuren beschrieben.

- Die erfindungsgemäßen Oligomeren zeichnen sich durch einen mittleren Oligomerisierungsgrad der gewählten Säure bis zu etwa 30 und vorzugsweise bis zu etwa 10 aus.

- 55 Polyester-Oligomere aus Hydroxycarbonsäuren können im Prinzip unmittelbar durch Polykondensation der Hydroxycarbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuregemische hergestellt werden, jedoch ist es zur gezielten Einstellung des Oligomerisierungsgrades sinnvoll, in bekannter Weise Coreaktanten zur Regulierung des Oligomerisierungsgrades zuzufügen, wobei hier in erster Linie ein- oder mehrwertige Alkohole oder organische Säuren in Betracht kommen können. Die beiden Ester bildenden Gruppen der Monomeren bzw. der Oligomeren, d. h. die Hydroxylgruppe einerseits und die Carbonylgruppe andererseits, bieten sich ja allgemein als reaktive Stellen dafür an.

- Insbesondere kommen in bevorzugten Ausführungsformen Alkohole mit bis zu 4, insbesondere mit bis zu 3 Hydroxylgruppen in Betracht, wobei hier einerseits einwertige Alkohole besondere Bedeutung besitzen können, andererseits zwei- und insbesondere dreiwertigen Alkoholen eine Schlüsselstellung zukommen kann. Im zuletzt genannten Fall ist es insbesondere das Glycerin, welches durch Umsetzung mit den AHA-Oligomeren zu außerordentlich vielgestaltigen Produkten führt. Beispiele für weitere geeignete Alkohole sind: Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Butylenglycol, Trimethylolpropan, niedermolekulare Polyethylenglykole, Polypropylenglykol, 1,5-Pentandiol oder auch höherwertige Alko-

Auf dem Gebiet der Mitverwendung von Carbonsäuren können einerseits physiologisch verträgliche Carbonsäuren,

hier insbesondere Monocarbonsäuren interessant sein, aber auch polyfunktionelle Carbonsäuren, beispielsweise Di- oder Tricarbonsäuren.

Die Herstellung der oligomeren Hydroxycarbonsäuren bzw. ihrer Derivate erfolgt in an sich bekannter Weise. Selbstverständlich können in allen Fällen – d. h. sowohl bei den α -Hydroxycarbonsäuren als auch bei den Coreaktanten – nicht nur die jeweils freien reaktiven Komponenten der genannten Art, sondern auch solche Derivate eingesetzt werden, die in an sich bekannter Weise unter den Bedingungen der Veresterung bzw. Umesterung die gewünschten Polyester-Oligomeren bilden. Geeignet sind also beispielsweise die Ester der Hydroxysäuren, ferner wird man auch die leicht handhabbaren Dimerisationsprodukte z. B. der Milchsäure und/oder Glykolsäure, d. h. das Lactid und/oder das Glykolid, einsetzen.

Die Polykondensationsreaktion wird dabei üblicherweise durch Erhitzen der Ausgangsmaterialien auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes, vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators, insbesondere eines Veresterungskatalysators, unter wasserfreien Bedingungen in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Menge und Art des verwendeten Katalysators bestimmen die Verfahrenstemperatur und die Dauer der Umsetzung. Da der Umsatz der Reaktionen normalerweise nahezu 100% beträgt, läßt sich durch die Zugabe der Reaktionsteilnehmer die Zusammensetzung der Endprodukte gut steuern. Dem Fachmann sind solche Polykondensationsreaktionen wohl bekannt. Eine detaillierte Aufzählung der verschiedensten Reaktionsbedingungen ist daher an dieser Stelle nicht notwendig.

Gegenstand der Erfindung sind auch niedermolekulare Oligomere enthaltend α -Hydroxysäuren und/oder aromatische o-Hydroxysäuren, hergestellt durch Umsetzung der monomeren α -Hydroxysäuren und/oder aromatischen o-Hydroxysäuren bzw. deren reaktionsfähigen Derivate mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder organischen Säuren, zur Verwendung in kosmetischen Formulierungen, wobei aus diesen Oligomeren während der Anwendung die entsprechende α -Hydroxysäure und/oder aromatische o-Hydroxysäure durch Hydrolyse kontrolliert freigesetzt wird.

Als α -Hydroxysäuren und o-Hydroxysäuren kommen vorzugsweise die im Folgenden aufgeführten Verbindungen zur Verwendung: Glykolsäure und Milchsäure, die beide im Stoffwechsel des lebenden Organismus auftreten und vom Körper verarbeitet bzw. ausgeschieden werden können, wobei die Milchsäure dabei in Form ihres Racemats oder auch in Form ihrer optischen Antipoden oder als beliebige Gemische der optischen Antipoden Verwendung findet; Hydroxybuttersäure, Hydroxyvaleriansäure, Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Trimethylencarbonat, ϵ -Caprolacton, Salicylsäure, m-Hydroxybenzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure, Gallussäure, Traubensäure, Benzilsäure, Mandelsäure oder auch die Brenztraubensäure.

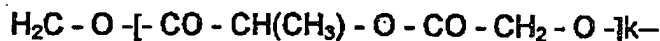
Ganz besonders bevorzugt werden dabei Glykolsäure und/oder Milchsäure bzw. ihre Dimerisationsprodukte eingesetzt.

In wichtigen Ausführungsformen dieser Erfindung werden sogenannte Homooligomere verwendet. Dies bedeutet, daß nur eine einzige α -Hydroxysäure oder eines ihrer reaktionsfähigen Derivate oder nur eine einzige o-Hydroxysäure oder eines ihrer reaktionsfähigen Derivate, z. B. allein die Milchsäure oder allein die Salicylsäure, zur Herstellung der oligomeren Ester eingesetzt werden.

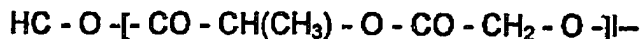
In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung werden sogenannte Heterooligomere verwendet. Dies bedeutet, daß bei der Polykondensationsreaktion zur Herstellung der oligomeren Produkte zwei oder mehrere unterschiedliche α -Hydroxysäuren und/oder aromatische o-Hydroxysäuren eingesetzt werden. Es können daher auch Gemische von α -Hydroxysäuren und z. B. Salicylsäure als Monomere eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Oligomere werden beispielsweise aus folgenden Monomeren synthetisiert: Glycerin, Lactid und Glykolid; Ethylenglycol, Milchsäure und Glykolsäure; Propylenglycol, Lactid und Glykolid; Glycerin und Lactid; Glycerin, Glykolsäure und Hydroxybuttersäure; Ethylenglycol und Hydroxyvaleriansäure; Glycerin und Milchsäureethylester; Glycerin, Trimethylencarbonat und Glykolsäure; Ethylenglycol und Lactid; Ethylenglycol, Glykolsäure und Milchsäureethylester; Glycerin, Glykolsäure und ϵ -Caprolacton.

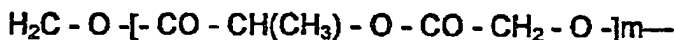
Dabei sieht das Produkt aus Glycerin, Lactid und Glykolid beispielsweise folgendermaßen aus:



|



|



wobei die Summe $k+l+m$ vorzugsweise kleiner oder gleich 12 ist, besonders bevorzugt kleiner oder gleich 6 (bezogen auf Lactid).

Die Aufzählung der vorangegangenen Verbindungen stellt nur eine kleine Auswahl an besonders bevorzugten Produkten dar, sie soll keinesfalls limitierenden Charakter haben.

Die Heterooligomeren haben allgemein vorteilhafte Eigenschaften, da sie beispielsweise eine geringere Neigung zur Kristallisation und einer damit verbundenen Eintrübung zeigen. Ferner können sie über eine höhere Wasseraufnahme und Hydrolyserate schneller abgebaut werden.

Auf der anderen Seite ist diese schnellere Hydrolyserate dafür verantwortlich, daß die entsprechenden Oligomerprodukte sehr hydrolyseempfindlich sind und in den üblichen wasserhaltigen kosmetischen Zubereitungen nicht stabil sind. Es ist daher notwendig, sie wasserfrei zu formulieren. Eine vorteilhafte Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, ist die getrennte Formulierung von wasserfreien AHA-Oligomeren gegebenenfalls mit geeigneten Hilfsstoffen und einer zweiten wasserhaltigen und die für kosmetische Zubereitungen üblichen Hilfsstoffe enthaltenden Komponente. Beide Komponenten werden erst direkt vor der Anwendung zur fertigen kosmetischen Zubereitung vermischt. Dies kann vorzugsweise

mit an sich bekannten Mischsystemen aus der (Medizin)-Technik geschehen, wie z. B. Systemen zur Mischung von Knochenzementen, reaktiven Klebstoffen oder Abformmassen. Als Beispiel kann die dem Fachmann bekannte Doppel-Kammer-Spritze mit aufgesetztem Statikmischer genannt werden. Bei diesen Mischsystemen läßt sich auch das Mischungsverhältnis von Oligomerenphase zu wäßriger Phase einfach einstellen und variieren. So sind beispielsweise Mischungsverhältnisse von 1 : 10 bis 1 : 1 möglich. Geeignet sind beispielsweise auch Mischsysteme der Firma MIXPAC Systems AG.

Daher ist auch Gegenstand der Erfindung eine kosmetische Zubereitung bestehend aus einem gebrauchsfertigen Set aus zwei oder mehr getrennten Komponenten, dessen eine Komponente eine wasserfreie Formulierung von Oligomerprodukten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, gegebenenfalls mit weiteren Hilfsstoffen, und als eine andere Komponente eine wasserhaltige kosmetische Formulierung, gegebenenfalls mit weiteren in solchen kosmetischen Zubereitungen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, beinhaltet.

Der Vorteil der Verwendung der beschriebenen oligomeren Produkte besteht nun darin, daß es primär zu keiner starken pH-Wert Absenkung kommt, die die Haut irritieren könnte. Jedoch dann bei dem hydrolytischen Angriff an der oligomeren Struktur in situ werden nach und nach die monomeren AHA bzw. die aromatischen o-Hydroxysäuren freigesetzt, und diese können dann ihre bekannten vorteilhaften Effekte auf der Haut auslösen. Ferner kann dadurch natürlich eine größere Menge dieser als Depot für die freien Säuren dienenden Oligomeren eingearbeitet werden, so daß die Wirkung im Vergleich zur Verwendung der freien AHA erheblich verbessert ist.

Die Komponenten zur Formulierung der entsprechenden kosmetischen Zubereitungen können aus der Vielzahl der bekannten und bewährten Substanzen ausgewählt werden. Die oligomeren Ester der α -Hydroxysäuren und/oder aromatischen o-Hydroxysäuren lassen sich gut mit den üblichen hautpflegenden Komponenten und Hilfsmitteln mischen, wobei vorteilhafterweise auf eine wasserfreie Zubereitung zurückgegriffen wird.

Bei der getrennten Formulierung wird einerseits eine wasserfreie Formulierung der Oligomeren eventuell mit geeigneten Hilfs- oder Zusatzstoffen präpariert und andererseits eine aus den üblichen hautpflegenden Komponenten bestehende kosmetische Zubereitung. Beispielsweise können bei der Herstellung einer O/W-Creme die Oligomeren in der ölige Phase enthalten sein, die wäßrige Phase wird getrennt formuliert. Oder es ist auch möglich, eine Oligomerenmischung ohne jegliche Zusatzstoffe als eine Phase zu präparieren, in der zweiten wäßrigen Phase sind dann die restlichen, für eine hautpflegende Zubereitung üblichen Komponenten enthalten. Die zwei getrennten Phasen werden dann jeweils vor der Anwendung erst gemischt.

Eine Reihe von üblichen Komponenten bzw. Zusatzstoffen seien im folgenden aufgelistet:
Fettalkohole, Fettsäureester, insbesondere Triglyceride von Fettsäuren, Fettsäuren, Lanolin, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse, Emulgatoren wie z. B. Tegacid spezial, Teginacide, Tego Care (alle Th. Goldschmidt, Essen), Cremophore (BASF, Ludwigshafen), Emulgine (Henkel, Düsseldorf), Hostacerin DGS oder auch Hostaphat (Hoechst), gegebenenfalls Parfümöle, Niedrigalkohole, Glykole oder Polyole oder auch Verdickungsmittel, wie z. B. Kieselerde.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen können die oligomeren Produkte in Mengen von etwa 5 bis nahezu 100% enthalten, wobei auch die Anwendung der reinen Oligomersubstanz möglich ist. Der bevorzugte Gehalt an oligomeren Estern im Fertigprodukt beträgt 5% bis 50%.

Ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, daß ein Fachmann die obige Beschreibung in weitestem Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeine Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen sind durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen.

Beispiel 1

In einer üblichen Laborapparatur wurden unter Stickstoff und Rühren 4 Mol L-Lactid und 1 Mol Glycerin geschmolzen und dann innerhalb von 1 Stunde auf 190°C erwärmt. Man ließ die Reaktion 5 h bei 188–192°C laufen und füllte das Glycero-Oligo-Lactid-Produkt heiß ab. Als Katalysator war 0,5% o-Phosphorsäure (bezogen auf die Lactidmenge) zugegeben worden.

Beispiel 2

In einer üblichen Laborapparatur wurden unter Stickstoff und Rühren 1 Mol Glycerin, 2 Mol L-Lactid und 1 Mol Glycolid innerhalb von einer Stunde auf 195°C erwärmt. Man ließ dann 5 Stunden reagieren und füllte das Glycero-Oligo-Lactid-Co-Glycolid (1 : 2 : 1) heiß ab. Als Katalysator wurde o-Phosphorsäure zugegeben, und zwar 0,5%, bezogen auf Summe der Lactid- und Glycolidmenge. Der Restgehalt an Glycerin beträgt $\leq 2\%$.

Beispiel 3

Analog Beispiel 2 wurden 1 Mol Glycerin und 3 Mol Glycolid umgesetzt zu einem Glycero-Oligo-Glycolid. Als Katalysator wurde hier eine Sn-II-Chlorid-Lösung in Ether zugesetzt (7 ml einer Lösung von 2,5 g SnCl₂ in 1000 ml Ether).

Beispiel 4

In einer üblichen Laborapparatur wurden 1 Mol Ethylenglycol und 1,5 Mol DL-Milchsäure unter Stickstoff und Rühren schnell auf 150°C und dann im Verlauf von 6 Stunden von 150 auf 200°C hochgeheizt. Dann ließ man auf 150°C abkühlen, evakuierte vorsichtig und vervollständigte den Umsatz bei 200°C und 10 Torr. Nach 30 Minuten wurde das Produkt bei ca. 150°C heiß abgefüllt.

Beispiel A

Herstellung einer Hautpflegecreme

Phase I

5

Bei 60 °C werden Ethylenglycol-Oligolactid der Zusammensetzung 1 : 1,5 (Herstellung analog Beispiel 4) und Glycarin-Oligolactid der Zusammensetzung 1 : 5 (Herstellung analog Beispiel 1) im Verhältnis 40 : 60 homogen vermischt. Die Mischung wird bei dieser Temperatur in eine 10 ml-Kammer einer 1 : 1-Doppelkammerspritze gefüllt. Nach Abkühlung hat diese Mischung eine honigartige Konsistenz.

10

Phase II

Die wäßrige Phase enthält:

3,0% Propandiol-1,2 (Art.-Nr. 107478) (1)

15

1,2% Konservierungsmittel (1)

0,25% Methyl-4-hydroxybenzoat Natriumsalz (Art.-Nr. 106756) (1)

2,0% TWEEN 80 (Emulgator) (1)

Durch Zugabe von Polyacrylsäure-Natriumsalz wird die Viskosität der Phase II der der Phase I bei Raumtemperatur angeglichen. Phase II wird anschließend in die zweite Kammer der Doppelkammerspritze eingefüllt. Die Doppelkammerspritze wird wie übliche verschlossen.

20

Bezugsquelle:

(1) Merck KGaA, Darmstadt

Patentansprüche

25

1. Verwendung von niedermolekularen, oligomeren Estern von α -Hydroxysäuren und/oder aromatischen o-Hydroxysäuren in kosmetischen Formulierungen, wobei die entsprechende α -Hydroxysäure und/oder aromatische o-Hydroxysäure während der Anwendung durch Hydrolyse kontrolliert freigesetzt wird.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die niedermolekularen Oligomeren durch Umsetzung der monomeren α -Hydroxysäuren und/oder aromatischen o-Hydroxysäuren oder auch deren reaktionsfähigen Derivate mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder organischen Säuren erhält.

30

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Homooligomere, bei deren Herstellung allein eine monomere α -Hydroxysäure oder aromatische o-Hydroxysäure verwendet wird, einsetzt.

4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Heterooligomere, bei deren Herstellung mehrere verschiedene monomere α -Hydroxysäuren und/oder aromatische o-Hydroxysäuren verwendet werden, einsetzt.

35

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß vorzugsweise oligomere Umsetzungsprodukte von Milchsäure, Glykolsäure und/oder o-Salicylsäure bzw. ihre reaktionsfähigen Derivate mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder organischen Säuren umgesetzt werden.

40

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Oligomere mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad bis zu etwa 30, vorzugsweise bis zu etwa 10 verwendet werden.

7. Niedermolekulare Oligomere enthaltend α -Hydroxysäuren und/oder aromatische o-Hydroxysäuren, hergestellt durch Umsetzung der monomeren α -Hydroxysäuren und/oder aromatischen o-Hydroxysäuren oder deren reaktionsfähigen Derivate mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder organischen Säuren, zur Verwendung in kosmetischen Formulierungen, wobei aus diesen Oligomeren während der Anwendung die entsprechende α -Hydroxysäure und/oder aromatische o-Hydroxysäure durch Hydrolyse kontrolliert freigesetzt wird.

45

8. Kosmetische Zubereitung bestehend aus einem gebrauchsfertigen Set aus zwei oder mehr getrennten Komponenten, dessen eine Komponente eine wasserfreie Formulierung von Oligomerprodukten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, gegebenenfalls mit weiteren Hilfsstoffen, und als eine andere Komponente eine wasserhaltige kosmetische Formulierung, gegebenenfalls mit weiteren in solchen kosmetischen Zubereitungen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, beinhaltet.

50

55

60

65